

на правах рукописи

**ГЕРАСИМОВА Олеся Евгеньевна**

**РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ И ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В СИСТЕМЕ  
ГАЗ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена на кафедре общей и молекулярной физики и в отделе теплофизики и поверхностных явлений НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Научный руководитель -

д. ф.-м. н., профессор

**Борисов Сергей Федорович**

Официальные оппоненты –

д. ф.-м. н., профессор

**Селезнев Владимир Дмитриевич**

чл.- корр. РАН, д. ф.-м. н., профессор

**Коверда Владимир Петрович**

Ведущее учреждение -

**Институт химии твердого тела УрО РАН**

Защита состоится «14» декабря 2006 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.186.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Автореферат разослан

«\_\_\_» ноября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



Н.В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Взаимодействие газов с поверхностью материалов является одной из актуальных фундаментальных проблем. Результаты теоретических и экспериментальных исследований данной проблемы широко применяются при разработке микро- и наномасштабных газуправляемых устройств и аэрокосмических аппаратов. Одними из наиболее используемых материалов для аэрокосмических технологий являются конструкционные материалы на основе кремния (боросиликаты, карбиды, оксиды), используемые в качестве термозащитных покрытий космических аппаратов многоразового использования.

Характер взаимодействия газов с поверхностью материалов, а также теплообмен в системе газ – твердое тело зависят от множества факторов, в частности, от природы (вида материала) и структуры поверхности, степени разреженности и ионизации газа, его природы, температуры системы и т.д. В условиях вхождения летательных аппаратов в атмосферу планет процесс теплообмена в значительной степени определяется реакциями рекомбинации атомов газа, протекающими на поверхности термозащитных покрытий. Например, при торможении космических летательных аппаратов многоразового использования в верхних слоях атмосферы Земли на высотах 70-75 км, в максимуме тепловой нагрузки, гетерогенная рекомбинация атомов азота и кислорода может обуславливать до 50 % потока тепла к поверхности [1].

Теоретическое и экспериментальное исследование теплообмена и реакций рекомбинации атомов в системе газ – твердое тело в условиях, имитирующих реальные, позволяет выявить характерные физические закономерности, получить необходимые для практических расчетов данные и на их основе построить адекватные модели процессов.

Настоящая работа посвящена решению проблемы тепло - и массопереноса в системе газ – материалы на основе кремния при наличии реакций рекомбинации атомов. Поставленная задача решалась путем проведения физических и численных экспериментов, связанных с изучением влияния физико-химических свойств межфазной границы газ – твердое тело на рекомбинацию атомов и теплообмен с поверхностью.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, продимых в отделе теплофизики и поверхностных явлений НИИ ФПМ при УрГУ по единому заказ-наряду, и программы PhD Young Fellowship INTAS No: 04-83-3394, при частичной поддержке Грантов АФГИР (грант № ЕК-005-Х1), INTAS No: 99-00749, INTAS/CNES No: 5117.

### **Цель и задачи работы.**

Целью настоящей работы является получение данных о влиянии рекомбинации атомов газа на поверхности кремнийсодержащих материалов на тепломассоперенос в системе «разреженный газ - твердое тело» и развитие модельных представлений о структуре и свойствах межфазной границы.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение морфологии и химического состава поверхности материалов на основе кремния с применением методов сканирующей зондовой микроскопии и электронной спектроскопии;
- изучение деградации поверхности вследствие взаимодействия её с потоком газа (воздушной и азотной плазмой);
- развитие модельных представлений о процессах взаимодействия кислорода и азота с поверхностью карбида кремния на основе полученных данных о микроструктуре и химическом составе поверхности;
- исследование влияния температуры и давления на рекомбинацию атомов кислорода на поверхности материалов на основе кремния;
- численное моделирование методом молекулярной динамики процессов, происходящих на поверхности материалов на основе кремния при взаимодействии с кислородом;
- обобщение данных о влиянии свойств межфазной границы «газ – твёрдое тело» на протекание реакций на поверхности и тепломассоперенос.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

- получены коэффициенты рекомбинации и коэффициенты передачи энергии рекомбинации в температурном диапазоне 1000÷1900 К при давлениях 400 и 1000 Па для системы «кислород - карбид кремния»;
- экспериментально обнаружена зависимость коэффициента рекомбинации кислорода на поверхности карбида кремния от давления;
- впервые реализован подход описания микроструктуры поверхности материалов в экспериментах по исследованию обтекания тел потоком разреженного газа с использованием данных атомно-силовой микроскопии. Получены экспериментальные данные по деградации поверхности карбида кремния, испытанного при различных условиях в потоках диссоциированного воздуха и азота;
- новыми являются результаты комплексного исследования взаимодействия атомов кислорода с поверхностью  $\beta$ -кристобалита методом классической молекулярной динамики;
- установлена зависимость коэффициента рекомбинации атомов, рассчитанного по данным моделирования, от вида потенциала взаимодействия и используемого подхода (классический и полуклассический методы).

**Научная и практическая ценность.**

- выявлены особенности влияния температуры поверхности и давления газа на коэффициенты рекомбинации и аккомодации энергии кислорода на поверхности карбида кремния;
- получены коэффициенты рекомбинации и коэффициенты передачи энергии рекомбинации для системы «кислород – карбид кремния», которые могут быть использованы при практических расчетах;
- полученные экспериментальные данные о деградации поверхности карбида кремния вследствие взаимодействия с потоками газа расширяют представ-

ление о структуре реальных поверхностей, используемых в газодинамических экспериментах;

- предложена процедура моделирования процессов, происходящих на межфазной границе «кислород/поверхность твердого тела на основе кремния», с использованием метода классической молекулярной динамики;
- разработан программный продукт, позволяющий моделировать поведение газовых молекул при взаимодействии с поверхностью твердого тела для конкретных систем на основе кремния, изменяя форму потенциала взаимодействия, структуру и температуру поверхности, начальное распределение газовых частиц, необходимое при рассмотрении определенных процессов.

#### **Научные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. экспериментальная зависимость коэффициента рекомбинации и коэффициента передачи энергии рекомбинации от температуры поверхности и давления газа для системы «кислород – карбид кремния»;
2. экспериментальные данные по деградации поверхности карбида кремния, вследствие испытания в потоках диссоциированного воздуха и азота;
3. результаты анализа изображений структуры поверхности карбида кремния, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии;
4. результаты численного моделирования методом классической молекулярной динамики процессов на межфазной границе «кислород -  $\beta$ -кристобалит»;
5. результаты расчета коэффициента рекомбинации кислорода на поверхности  $\beta$ -кристобалита на основе данных, полученных при моделировании методом молекулярной динамики, с использованием различных потенциалов взаимодействия.

**Достоверность результатов** основывается на использовании апробированных экспериментальных методов; применении современной высокоточной техники, большом объеме проведенных измерений, экспериментальном подтверждении результатов численного моделирования и совпадении отдельных результатов с наиболее надежными данными других авторов.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты работы и выносимые на защиту положения получены и сформулированы автором лично. Экспериментальные исследования рекомбинации атомов кислорода на поверхности карбида кремния на установке MESOX проводились совместно с профессором М. Балат-Пишелин в PROMES-CNRS (Одейлло, Франция). Обработка спектров, определение температуры газа и расчет коэффициентов рекомбинации выполнены автором самостоятельно. Обсуждение направления исследований, формулирование задач и обсуждение результатов осуществлялось совместно с научными руководителями профессором С.Ф. Борисовым и профессором М. Балат-Пишелин. Образцы карбида кремния, испытанные в плазматроне, предоставлены профессором А.Ф. Колесниковым (Институт проблем механики, Москва) и доктором О. Шазо (von Karman Institute, Rhode St Genèse, Бельгия). Исследования на сканирующем зондовом микроскопе были проведены в центре PROMES-CNRS (Перпиньян, Франция) автором самостоятельно и в Уральском

Центре коллективного пользования «Сканирующая зондовая микроскопия» УрГУ к.ф.-м.н. Е.И. Шишкиным. Вопросы, связанные с описанием физико-химических процессов на межфазной границе «газ – твердое тело», обсуждались совместно со стажером К. Летъенн (ONERA, Тулуза, Франция). Численное моделирование методом молекулярной динамики проведено с использованием программы, разработанной в лаборатории энергетики и криогеники Института теплофизики УрО РАН. Задачи численного моделирования, связанные с выбором потенциала взаимодействия, построением решетки и моделированием реакций на поверхности, а также анализ и обобщение полученных данных выполнены автором диссертации лично.

### **Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались и обсуждались:

- на Всероссийском семинаре «Кинетическая теория и динамика разреженных газов» (Новосибирск, 2-7 декабря 2002 г.);
- на XII Международной Конференции по Вычислительной Механике и Современным Прикладным Программным Системам (ВМСППС'2003) (Владимир, 30 июня-5 июля 2003 г.);
- на XXIV Международном Симпозиуме по динамике разреженного газа (XXIV International Symposium on Rarefied Gas Dynamics) (Бари, Италия, 10-16 июля 2004 г.);
- на XXV Международном Симпозиуме по динамике разреженного газа (XXV International Symposium on Rarefied Gas Dynamics) (Санкт-Петербург, 21-28 июля 2006 г.);
- на 55-м Европейском Симпозиуме по теплозащитным покрытиям и горячим структурам (55<sup>th</sup> European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures) (Нордвик, Голландия, 17-19 мая 2006 г.);
- на 1-м Международном Симпозиуме по системам вхождения в атмосферу планет, задачам и аппаратам (1<sup>st</sup> International ARA days: Atmospheric Reentry Systems, Mission and Vehicles) (Аркашон, Франция, 3-5 июля 2006 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 14 статей в журналах и сборниках трудов, издано учебное пособие с грифом УМО «Физика». Список основных работ приведен в конце реферата.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 132 страницы, включая 35 рисунков, 22 таблицы и 5 приложений. Список литературы содержит 143 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится краткий обзор теоретических и экспериментальных подходов к описанию взаимодействия в системе «газ – твердое тело».

Описаны физико-химические процессы, происходящие на межфазной границе «газ – твердое тело», и указаны условия, при которых они протекают. Рассмотрены основные параметры для описания рекомбинации атомов в молекулу и вклада этой реакции в обмен в системе газ – твердое тело и факторы, влияющие на них.

Проведён анализ литературных данных по рекомбинации и аккомодации энергии рекомбинации атомов в различных системах «газ – твердое тело».

Сделаны краткие выводы, которые позволили сформулировать основные цели и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена экспериментальному исследованию влияния температуры поверхности и давления газа на коэффициент рекомбинации и коэффициент аккомодации химической энергии атомов кислорода на поверхности карбида кремния.

Для исследования рекомбинации атомов кислорода и аккомодации энергии на поверхности карбида кремния использованы два экспериментальных ме-

тода, разработанные в PROMES-CNRS лаборатории (Одейлло, Франция). Первый подход основан на тепловом балансе объемного образца и калориметрических измерениях потока тепла к поверхности образца. Данный подход подробно описан в работе [2]. Другой микроскопический подход основан на определении профиля относительной концентрации атомов кислорода, измеренного методом оптической спектроскопии атомной эмиссии, и решении уравнения диффузии для определения коэффициента рекомбинации.

Схема экспериментальной установки MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) для исследования рекомбинации и аккомодации энергии рекомбинации атомов показана на рисунке 1. Установка включает в себя концентратор солнечной энергии 1, предназначенный для нагрева поверхности образца (до 2400 К при давлении от  $10^2$  до  $10^5$  Па), и микроволновый генератор плазмы 10 для диссоциации молекул

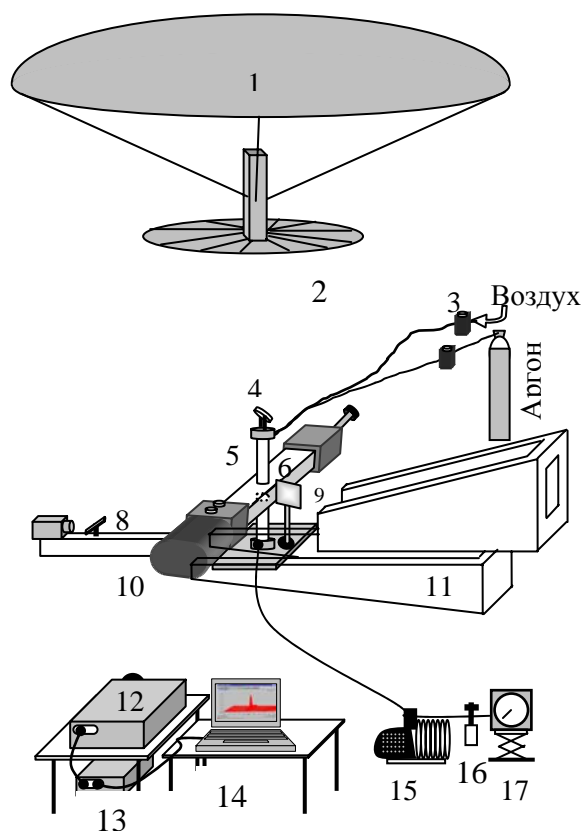


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки MESOX

газа. Режим микроволнового генератора достигается при мощности 0-1200 Вт и частоте 2450 МГц. Рабочая мощность, используемая в эксперименте, составляет 300 Вт. Максимальные падающие сконцентрированные потоки солнечной энергии могут достигать  $4.5 \text{ МВт/м}^2$ .

Экспериментальный блок расположен в фокусе солнечного зеркала мощностью 6 кВт, снабженного створками затвора 2, которые позволяют варьировать температуру поверхности. Створки затвора поворачиваются на угол от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , для того чтобы изменять интенсивность потока солнечной энергии. Экспериментальный блок может быть замещен калориметром для измерения потока энергии. Измерения температуры на передней и задней поверхности образца проводятся с помощью оптического пирометра с системой одного вращающегося зеркала 4 и двух стационарных зеркал 8 и 9. Экспериментальная камера представляет собой кварцевую трубку 50 см длиной и 5 см в диаметре, снабженную  $\text{CaF}_2$  портами наблюдения. Образец 25 мм диаметром и 3 мм толщиной помещается в стационарное положение в камере в центре микроволнового разряда. Для обеспечения необходимого давления в процессе эксперимента используется вакуумный насос, приборы для регуляции и измерения давления.

Спектроскопическая скамья включает в себя систему оптического квантования с линзами и зеркалом, монохроматор 12 (спектрометр Triax 550 Jobin-Yvon), снабженный оптическим многоканальным анализатором. Микроволновый разряд отображается кварцевыми линзами с увеличением 0.1 на выходной щели монохроматора. Монохроматор 13, работающий с решеткой 1200 канавок/мм, позволяет достигать пространственное разрешение до 0.2 нм. Рассеянный свет анализируется с использованием CCD матрицы (1024x128) детектора оптического многоканального анализатора. Каждая из 128 линий матрицы дает

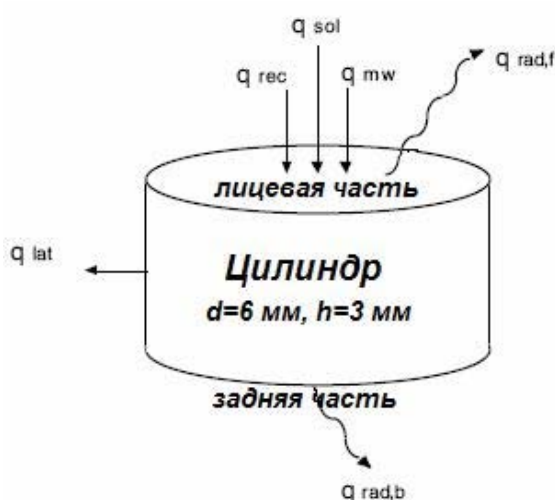


Рис. 2. Баланс тепловых потоков на поверхности цилиндра, выбранного в объеме образца

информацию об относительной атомной концентрации кислорода с пространственным разрешением 270 мкм на различных расстояниях от поверхности образца.

Профиль относительной концентрации кислорода в микроволновом разряде и температура газа над образцом определяются с использованием методов оптической спектроскопии эмиссии и актинометрии. Изменение отношения интенсивностей линии эмиссии кислорода ( $\lambda=844.6$  нм) к линии аргона ( $\lambda=842.4$  нм) пропорционально их относительной концентрации вдоль плазменного разряда.

Подход, используемый для изучения теплообмена вследствие рекомбинации атомов, основан на балансе потоков тепла

на стандартном цилиндрическом образце (рис. 2). Цилиндр, выбранный в объеме образца, представляет собой область пирометрических измерений. Тепловой баланс определяется для каждой атмосферы: воздуха, воздушной плазмы, аргона и аргонной плазмы. Поток энергии, выделенный вследствие рекомбинации, определяется на основе разницы между экспериментами в атмосфере воздушной плазмы (реактивной) и аргонной плазмы (инертной).



В рамках этого подхода коэффициент аккомодации энергии  $\beta$  может быть представлен как отношение числа атомов кислорода, рекомбинированных с передачей энергии поверхности образца  $N_{O,rec}^{acc}$  к общему числу атомов кислорода, рекомбинированных на поверхности  $N_{O,rec}$  [3]:

$$\beta = \frac{N_{O,rec}^{acc}}{N_{O,rec}} = \frac{q_{rec,acc} \cdot S_{eff} \cdot N_A}{\gamma \cdot N_{O,total} \cdot V_O \cdot E_{O_2,rec}}, \quad (1)$$

где  $N_{O,rec} = \gamma \cdot N_{O,total}$  с общим числом (абсолютной концентрацией)  $N_{O,total}$  атомов кислорода в разряде плазмы;  $V_O = \sqrt{RT_g/M_O}$  – средняя тепловая скорость атомов кислорода;  $q_{rec,acc}$  – тепловой поток;  $S_{eff}$  – эффективная поверхность образца;  $E_{2O,rec} = E_{O_2,rec}/N_A$  – тепловая энергия, выделенная при рекомбинации двух атомов кислорода. Эта абсолютная величина равна энергии диссоциации атомов кислорода 498 кДж/моль, отнесенной к числу Авогадро  $N_A$ .

Коэффициент рекомбинации  $\gamma$  выражается в следующем виде:

$$\gamma = \left\{ \left( \frac{I_O/I_{Ar}}{I_O/I_{Ar}} \right)_{z=L} \frac{T_S}{T_L} - 1 \right\} \frac{4D_{O,air}}{VL}. \quad (2)$$

Параметры, входящие в это уравнение, определяются с помощью спектроскопических методов, которые будут описаны ниже.

Для контроля пространственных и временных изменений атомных и молекулярных концентраций широко используется оптическая спектроскопия эмиссии [4]. Сущность метода заключается в том, что к реактивному потоку плазмы добавляется низкое известное количество инертного газа (актинометра) и затем контролируется эмиссия частиц инертного газа по сравнению с эмиссией реактивных частиц [4-5]. Отношение интенсивностей эмиссии  $I_O/I_{Ar}$  прямо пропорционально отношению концентраций  $C_O/C_{Ar}$  атомов кислорода и аргона.

Характерный профиль относительной концентрации атомов кислорода над поверхностью образца при температуре воздушной плазмы 1300 К и давлении 400 Па, представлен на рисунке 3.

Из графика видно, что относительная концентрация круто спадает вблизи поверхности образца. Этот эффект объясняется гетерогенной рекомбинацией атомов на межфазной границе газ - твердое тело. Из профиля концентрации можно оценить толщину реактивного слоя  $L$ , определив расстояние, на котором концентрация атомарного кислорода в среднем постоянна.

Предполагается, что вращательная температура газа близка по величине к температуре газа. В воздушной плазме не представляется возможным использование молекулы  $O_2$  для измерений температуры, поскольку ее полосы перекрываются полосами первой положительной системы  $N_2$ .

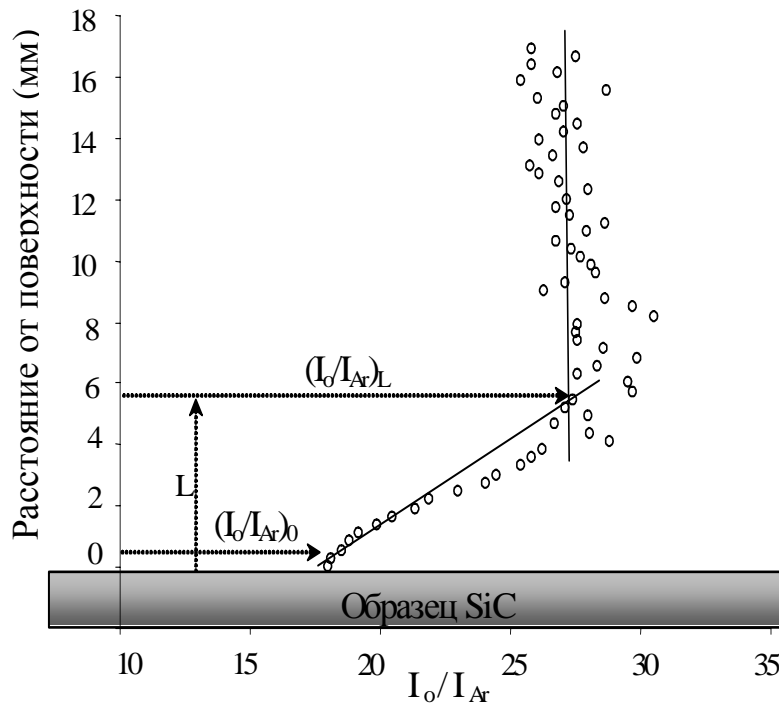


Рис. 3. Типичный профиль концентрации атомарного кислорода на поверхности образца карбида кремния

Па и температуре поверхности образца карбида кремния 1200K представлен на рисунке 4. Из графика видно, что характер зависимости относительно постоянен на расстоянии 6 миллиметров выше образца, а затем далеко от образца (8 мм) начинает приближаться к новому температурному пределу. Температура газа, необходимая для вычисления коэффициента рекомбинации, соответствует температуре внешней границы реактивного слоя.

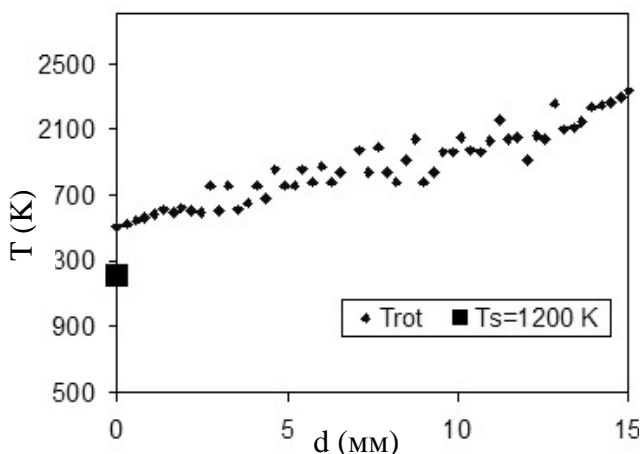


Рис. 4. Профиль температуры воздушной плазмы при давлении 1000 Па и температуре образца 1200 К над поверхностью образца SiC

Для определения вращательной температуры газа использовался метод «идентификации» [6], основанный на использовании спектров перехода  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  для  $N_2$ , вычисленных в работе Роукса [7] с помощью метода спектрометрии Фурье - преобразований (Fourier Transform Spectrometry). Обработка полученных спектров производилась с помощью программы Фортран *n2mesox.f*, в которой используется метод наименьших квадратов для определения температуры.

Пример профиля температуры воздушной плазмы при давлении 1000

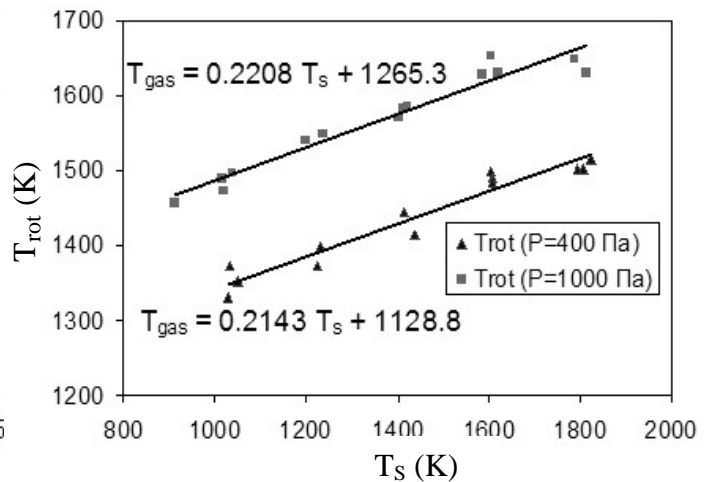


Рис. 5. Температура воздушной плазмы на расстоянии 1 мм выше образца при давлениях 400 Па и 1000 Па как функция температуры поверхности SiC

Значение температуры газа, рассчитанные из спектра  $N_2$  с помощью программы *n2mesox.f*, как функция температуры поверхности образца при давлениях 400 Па и 1000 Па представлены на рисунке 5. Эти данные необходимы для расчета коэффициента рекомбинации с использованием уравнения (2).

Измерения коэффициента рекомбинации  $\gamma$  для образцов карбида кремния были выполнены при двух давлениях 400 Па и 1000 Па. Зависимости коэффициента рекомбинации от обратной величины температуре образца представлены на рисунке 6.

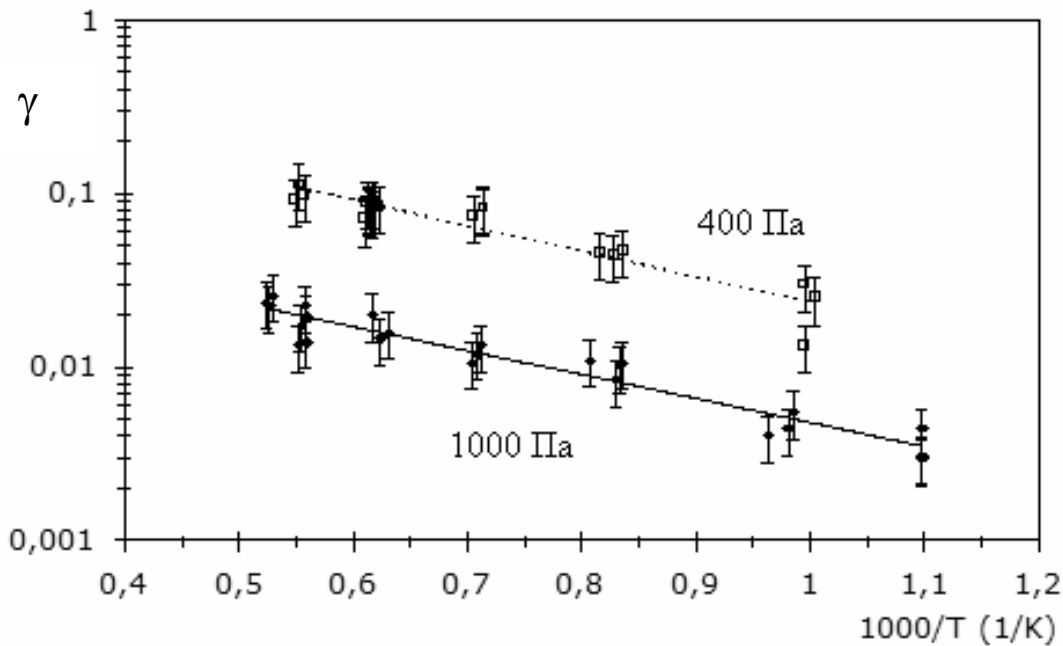


Рис. 6. Зависимость коэффициента рекомбинации атомарного кислорода от обратной температуры поверхности образцов карбида кремния, покрытых оксидной пленкой, при давлениях 400 и 1000 Па

Полученные результаты при давлении 400 Па очень близки к результатам, полученным при давлении 200 Па для таких же образцов карбида кремния со слоем оксида на поверхности в фазе  $\beta$ -кристобалита [8].

Из данных при давлении 1000 Па видно, что коэффициент рекомбинации имеет более низкие величины, чем при давлении 400 Па. Полученные результаты согласуются с фактом, что коэффициент рекомбинации уменьшается с ростом давления.

При температурах ниже температуры плавления экспериментальные данные можно аппроксимировать зависимостью Аррениуса

$$\gamma' = \gamma\beta = A \exp\left(-\frac{E_{\text{rec}}}{k_B T_S}\right), \quad (3)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\text{rec}}$  – энергия активации процесса рекомбинации,  $k_B$  – постоянная Больцмана и  $T_S$  – температура поверхности.

В результате получены выражения для коэффициентов рекомбинации при давлениях 400 и 1000 Па и соответствующие энергии активации  $E_a$ :

$$P=400 \text{ Па: } \gamma = 0.7834 \exp(-3504/T_s), E_a=29.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ для } 996 \leq T_s \leq 1820 \text{ К,}$$

$$P=1000 \text{ Па: } \gamma = 0.1149 \exp(-3176/T_s), E_a=26.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ для } 911 \leq T_s \leq 1910 \text{ К.}$$

Эти зависимости сравнимы с предыдущими результатами для  $\beta$ -кристобалита при давлении 200 Па, представленными в работе [8]:

$$P=200 \text{ Па: } \gamma = 0.6382 \exp(-3374/T_s), E_a=27.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ для } 800 \leq T_s \leq 1830 \text{ К.}$$

В таблице 1 представлены результаты расчета величины эффективного коэффициента рекомбинации  $\gamma'$ , полученные из измерений теплового потока рекомбинации [9]. Среднее значение величины  $\gamma'=0.0134$  при давлении 1000 Па хорошо согласуется со значением, полученным в работе [10]  $\gamma'=0.0138$ .

Таблица 1: Величины эффективного коэффициента рекомбинации  $\gamma'$  для различных давлений воздуха

$T_s$ (К)	$\gamma'$		
	200 Па	1000 Па	2000 Па
1000	0.016	-	0.0032
1200	0.014	0.013	0.0031
1400	0.013	0.012	0.0021
1600	0.014	0.015	0.0027
1800	0.015	0.014	0.0031

Согласно данным таблицы 1, влияние давления на величину  $\gamma'$  в диапазоне 200-1000 Па является несущественным из-за сильной зависимости коэффициента аккомодации химической энергии  $\beta$  от температуры. С другой стороны, из рисунка 6 видно, что наблюдается сильное различие коэффициента рекомбинации при давлениях 200-400 и 1000 Па.

Необходимо отметить, что в условиях неравенства температуры газа и температуры поверхности образца существует вклад конвективной составляющей в полный тепловой поток к поверхности. Отношение рекомбинационной и конвективной составляющих теплового потока зависит от конкретных условий обтекания, и характерное значение в условиях проведения газодинамических экспериментов заключено в диапазоне 0.3 - 1.0 [1].

Взаимодействие твердого тела с потоком диссоциированного газа может привести как к нагреву образца вследствие каталитических реакций, так и к изменению структуры его поверхности.

**В третьей главе** приведены результаты исследования деградации поверхности образцов карбида кремния, испытанных в потоках диссоциированного воздуха и азота, а также рассмотрены свойства карбида кремния и описаны основные реакции, происходящие в системе Si-O-C при различных температурах.

В эксперименте использованы плоские цилиндрические образцы диаметром 30 мм и толщиной 4 мм, вырезанные из одной пластины карбида кремния. Структура карбида кремния была получена путем синтеза небольших гранул (размером  $< 5$  микрон) и имела плотность порядка  $3.1 \text{ г/см}^3$ . Образцы подвергались воздействию потоков воздуха и азота.

Шероховатость как свойство реальной негладкой поверхности проявляется через совокупность отдельных неровностей, образующих микроструктуру поверхности. При решении задач, связанных с обтеканием поверхности потоком разреженного газа, реализуются различные подходы к моделированию поверхностных микронеровностей. Все предложенные модели микроструктуры поверхности могут быть реализованы при численном моделировании с высокой точностью. Однако, основная проблема, которая возникает при моделировании, заключается в том, что в большинстве случаев отсутствует полная информация о реальной структуре поверхности образцов, используемых в эксперименте. Применение таких методов, как сканирующая зондовая микроскопия, позволяет получить детальную информацию о структуре и обеспечить существенный прогресс при изучении роли структуры поверхности в процессе взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Подобный подход описания микроструктуры поверхности был использован в работах [11,12].

В настоящей работе для визуализации структуры поверхности карбида кремния использовались атомно-силовая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия. Примеры полученных изображений представлены на рисунке 7.

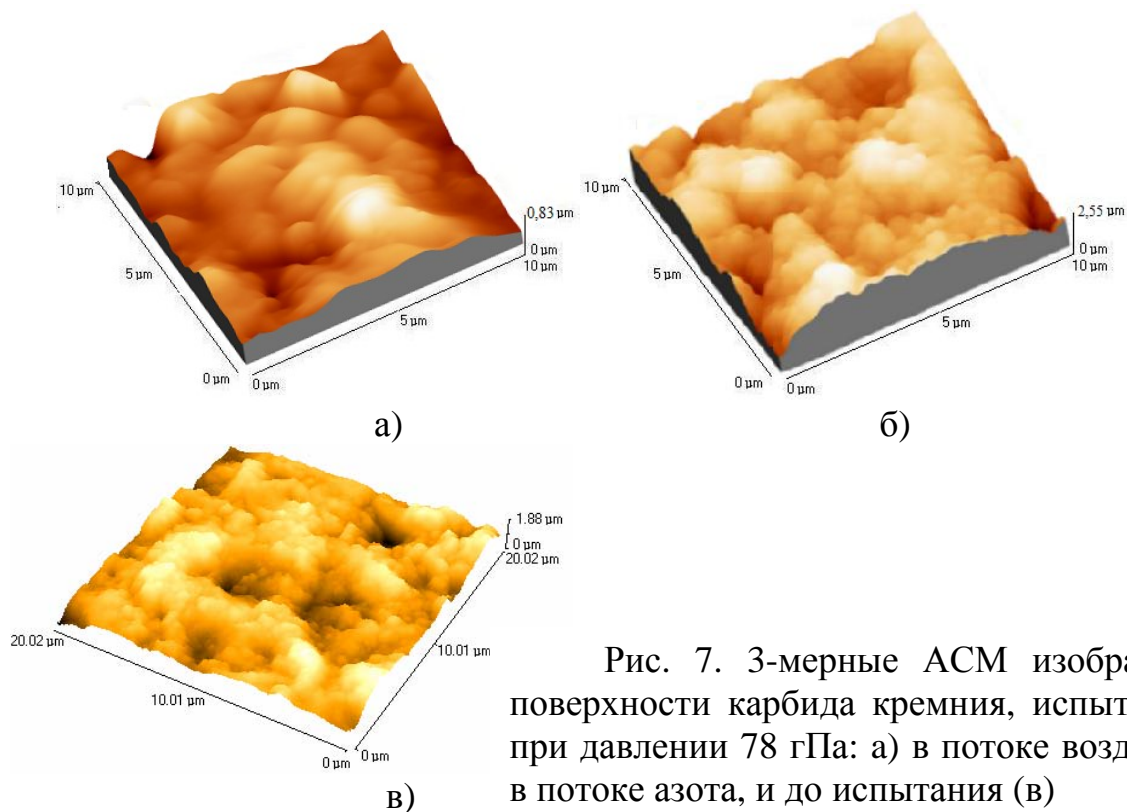


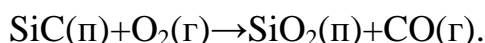
Рис. 7. 3-мерные АСМ изображения поверхности карбида кремния, испытанного при давлении 78 ГПа: а) в потоке воздуха; б) в потоке азота, и до испытания (в)

Анализ результатов показывает, что шероховатость поверхности всех образцов, испытанных в потоке воздуха, имеет одинаковый порядок и изменяется

в пределах 0.18 – 0.23 мкм, что является низким значением для синтезированного материала.

С другой стороны, данные для образцов, испытанных в потоке азота, показывают, что шероховатость поверхности значительно увеличивается (0.67 мкм) по сравнению с шероховатостью образца до испытания (0.27 мкм).

Химические реакции карбида кремния с кислородом приводят к образованию SiO, SiO<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. Окисление карбида кремния может происходить двумя способами, активным и пассивным, в зависимости от давления кислорода и температуры [13]. Пассивное окисление характеризуется формированием защитного слоя оксида SiO<sub>2</sub>:



Этот оксидный слой действует как диффузный барьер в процессе взаимодействия с потоком кислорода. CO(г), формирующийся на границе раздела, быстро улетает через оксидную пленку в газ. Формирование стабильной SiO<sub>2</sub> пленки называется «пассивным окислением». Такой процесс сопровождается увеличением массы образца.

При более высоких температурах (порядка ~1700 К) и более низких давлениях SiO<sub>2</sub>-слой улетучивается и наиболее вероятным становится образование не стабильного слоя SiO. Такой процесс называется «активным окислением» и сопровождается потерей массы образца.

Во время эксперимента наблюдалось небольшое увеличение массы образцов. Этот факт свидетельствует о том, что все образцы, испытанные в воздушной плазме, находились в режиме пассивного окисления. Этот факт также подтверждается данными химического анализа и данными сканирующей электронной микроскопии.

В процессе роста слоя диоксида кремния кислород должен диффундировать через этот слой к оксидированной поверхности. Таким образом, неровность поверхности будет зависеть от неоднородности проникновения кислорода к SiO<sub>2</sub>/SiC границе. Структура границы, в свою очередь, зависит от гладкости поверхности образца и однородности образования оксида. Поскольку рост оксидной пленки происходит неоднородно, то после его удаления поверхность оказывается более шероховатой. Этот факт подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов после испытания в воздушной плазме становится менее шероховатой, что характеризуется средним квадратическим отклонением шероховатости (СКО), лежащим в пределах от 0.18 до 0.23 мкм, чем до испытания (СКО=0.27 мкм).

Влияние атомарного азота на потерю массы образца карбида кремния экспериментально изучалось в работе [14]. Поток диссоциированного азота позволяет удалять с поверхности пленку оксида и органические загрязнения вместе с верхним слоем карбида кремния.

Согласно модели, предложенной Джаметом и др. в работе [15], эффект азотизации может включать в себя два механизма на границе раздела SiO<sub>2</sub>/SiC: 1. создание прочных Si≡N связей, которые пассивируют границу раздела, благодаря свободным и деформированным связям; 2. удаление углеродных и соз-

данных Si-O-C комплексных связей. Механизмы, приводящие к созданию прочных Si≡N связей, полностью аналогичны случаю SiO<sub>2</sub>-Si границы [16]. В случае и SiO<sub>2</sub>-Si, и SiO<sub>2</sub>-SiC границ, существуют Si связи, пассивированные N, и деформированные Si-O связи, которые замещены прочными Si≡N связями в процессе азотизации.

Данные атомно-силовой микроскопии показывают, что шероховатость поверхности образцов, испытанных в потоке азота, существенно выше (0.67 мкм) шероховатости образца до испытания (0.27 мкм). Этот факт может быть объяснен двумя причинами. Первая заключается в удалении оксидной пленки и углерода с поверхности образца. Второй причиной может служить распыление поверхности, вследствие взаимодействия с небольшим количеством ионов в приграничном слое газа.

В процессе распыления атомы выбиваются из наружных поверхностных слоев. Налетающий ион передает свою энергию при столкновении атомам поверхности, которые отскакивают с энергией, достаточной для образования других атомов отдачи. Некоторые из таких вторичных атомов отдачи выбиваются в обратном направлении и достигают поверхности с энергией, позволяющей им покинуть твердое тело. Эти вторичные продукты многократных столкновений образуют большую часть продуктов распыления.

В эксперименте по исследованию рекомбинации атомов кислорода и аккомодации химической энергии на поверхности карбида кремния не представляется возможным определить какой из процессов взаимодействия газа с твердым телом является доминирующим. Такую возможность дает метод молекулярной динамики.

**В четвёртой главе** представлены результаты численного моделирования взаимодействия газа с поверхностью твердого тела методом молекулярной динамики. В начале главы кратко изложены теоретические основы метода.

Описывается постановка задачи и основные свойства объекта исследования – β-кристобалита. Приведен обзор потенциалов взаимодействия для описания кристаллических и аморфных форм диоксида кремния.

Метод классической молекулярной динамики применен для исследования процесса рекомбинации атомов кислорода на поверхности β-кристобалита при температуре поверхности T<sub>s</sub>=1000 К [17]. Выбор материала поверхности обусловлен следующей причиной. В главе 3 показано, что при взаимодействии потока диссоциированного кислорода с поверхностью карбида кремния в условиях эксперимента с MESOX, на поверхности образцов образуется пленка оксида в фазе β-кристобалита.

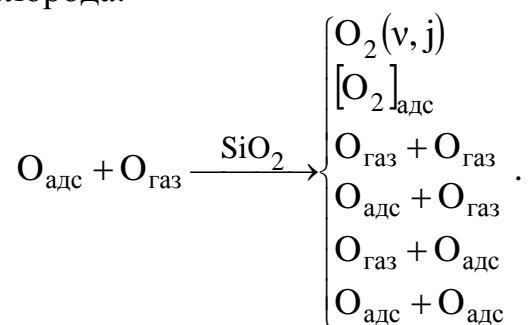
Используемая в расчетах программа построена на основе программы *mdljhcx.for*, разработанной в лаборатории энергетики и криогеники Института теплофизики УрО РАН, и позволяет моделировать такие процессы на поверхности, как физическая адсорбция/десорбция, хемосорбция, рекомбинация атома и атомом газа (Илей-Ридела рекомбинация), диффузия адатомов на поверхности, рекомбинация физадсорбированного и хемадсорбированного атомов (Ленгмюр-Хиншельвуда рекомбинация).

В качестве потенциала взаимодействия для Si и O атомов использовался потенциал Демиралпа [19]. Для сравнения классического подхода моделирования методом молекулярной динамики, основанного на решении уравнений движения Ньютона для каждой их частиц системы, и полуклассического подхода, построенного на уравнениях Гамильтона, были выполнены расчеты с использованием BKS потенциала взаимодействия.

В процессе моделирования кинетическая и потенциальная энергия для каждой из подсистем (газ и подложка), скорости и координаты атомов регистрировались для каждой траектории на каждом шаге.

Расчеты выполнены для начальных кинетических энергий атомов газа в диапазоне  $0.003 \div 3.8$  эВ и температуры поверхности  $T_s = 1000$  К. В качестве механизма рекомбинации при моделировании использовался механизм Илей-Ридеала, который является доминирующим при высоких температурах.

При анализе полученных траекторий принимались в рассмотрение несколько процессов, происходящих на поверхности  $\beta$ -кристобалита при взаимодействии с атомами кислорода:



Из схемы видно, что рекомбинация атомов может привести к двум ситуациям. В первом случае образованная молекула кислорода возвращается в газовую фазу; во втором случае, молекула может остаться адсорбированной на поверхности во втором случае. Другие реакции приводят к рассеянию атомов кислорода в газовую фазу или адсорбции на поверхности. Кроме продуктов реакций, упомянутых выше, взаимодействие атомов может привести к образованию промежуточных молекул с относительно короткой продолжительностью жизни.

Зависимости вероятностей процессов, происходящих на поверхности, от кинетических энергий атомов газа представлены в таблице 2 для потенциала Демиралпа (нижняя строка) и потенциала BKS (верхняя строка).

В таблице показано, что преобладающими процессами являются процесс упругого рассеяния, при котором оба атома кислорода возвращаются в газовую фазу, и процесс, при котором сохраняется начальная конфигурация атомов газа, т.е. один атом адсорбирован на поверхности, а второй находится в газовой фазе. Наличие адсорбированных атомов и молекул на поверхности свидетельствует о возможности протекания реакции рекомбинации по механизму Ленгмюр-Хиншельвуда.

На рисунке 8 представлена зависимость вероятности Илей-Ридеала рекомбинации  $P_{\text{ER}}$  от кинетической энергии падающих атомов газа для кислорода на поверхности  $\beta$ -кристобалита, полученная при моделировании с использова-



нием потенциалов Демиралпа и ВКС. Характерной особенностью всех зависимостей является наличие максимума при энергиях порядка 0.008-0.03 эВ.

Таблица 2. Вероятность протекания процессов, происходящих на поверхности  $\beta$ -кристобалита как функция кинетической энергии атомов газа

Энергия (эВ)	Вероятность реакции (отн.ед.)					
	$O_2(v,j)$	$[O_2(v,j)]_{адс}$	$O_{газ}+O_{газ}$	$O_{адс}+O_{адс}$	$O_{газ}+O_{адс}$	$O_{адс}+O_{газ}$
0.003	0.046	0.05	0.577	0.005	0.028	0.294
	<b>0.042</b>	<b>0.213</b>	<b>0.256</b>	<b>0.226</b>	<b>0.014</b>	<b>0.249</b>
0.008	0.062	0.017	0.704	0	0.05	0.167
	<b>0.048</b>	<b>0.006</b>	<b>0.693</b>	<b>0.002</b>	<b>0.001</b>	<b>0.25</b>
0.03	0.05	0.017	0.628	0	0.117	0.205
	<b>0.070</b>	<b>0.003</b>	<b>0.194</b>	<b>0.131</b>	<b>0.077</b>	<b>0.525</b>
0.1	0.045	0.006	0.667	0.017	0.028	0.237
	<b>0.058</b>	<b>0.0635</b>	<b>0.174</b>	<b>0.085</b>	<b>0.028</b>	<b>0.592</b>
0.5	0.022	0.006	0.656	0.022	0.05	0.244
	-	-	-	-	-	-
1	0.006	0.006	0.656	0.028	0.066	0.238
	<b>0.034</b>	<b>0.008</b>	<b>0.253</b>	<b>0.114</b>	<b>0.016</b>	<b>0.575</b>
2	-	-	-	-	-	-
	<b>0.028</b>	<b>0</b>	<b>0.132</b>	<b>0.007</b>	<b>0</b>	<b>0.833</b>
3.8	0.006	0.011	0.622	0.017	0.083	0.261
	<b>0.026</b>	<b>0</b>	<b>0.147</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.827</b>

Предположив, что поток атомов к поверхности имеет максвелловское распределение по энергиям, коэффициент рекомбинации  $\gamma_{ER}$  можно представить как среднюю вероятность рекомбинации по максвелловской функции распределения энергии при температуре газа  $T_g = T_s$  [18]:

$$\gamma_{ER} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{P_{ER}(E_{кин})}{k_B T_g} \sqrt{\frac{E_{кин}}{k_B T_g}} \exp\left(-\frac{E_{кин}}{k_B T_g}\right) dE_{кин}. \quad (4)$$

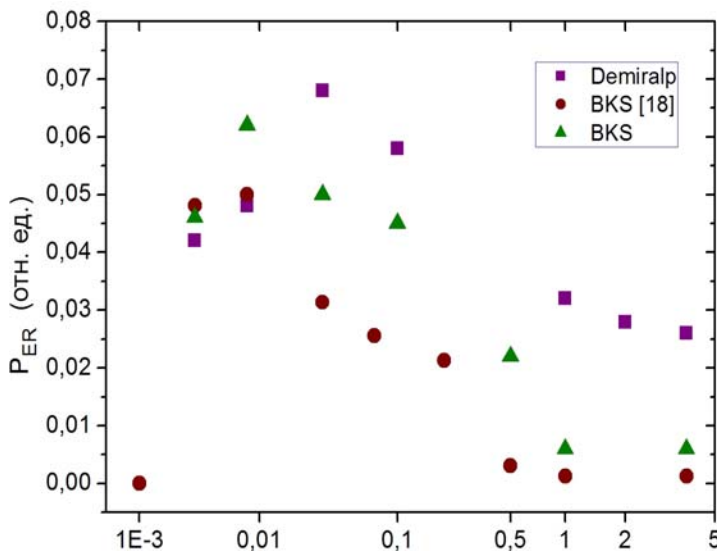


Рис. 8. Вероятность реакции рекомбинации атомов кислорода на поверхности  $\beta$ -кристобалита как функция кинетической энергии атомов

Коэффициенты рекомбинации кислорода на поверхности  $\beta$ -кристобалита в случае использования потенциалов взаимодействия BKS и Демиралпа, равны 0.031 и 0.039, соответственно (табл. 3).

Как видно из результатов, использование потенциала Демиралпа для моделирования взаимодействия в системе кислород –  $\beta$ -кристобалит приводит к завышенному значению коэффициента рекомбинации. В случае BKS потенциала взаимодействия полученное значение  $\gamma=0.031$  в пределах погрешности совпадает с экспериментальным коэффициентом рекомбинации  $\gamma=0.028$ , а также с результатом, полученным при моделировании полуклассическим методом молекулярной динамики,  $\gamma=0.029$  [18].

Таблица 3. Коэффициенты рекомбинации кислорода на поверхности  $\beta$ -кристобалита, полученные экспериментально (MESOX) и методом молекулярной динамики

Потенциал взаимодействия	$\gamma$ (эксперимент)	$\gamma$ (моделирование)
Демиралп	0.028 ( $\pm 30\%$ )	0.039
BKS		0.031
BKS [18]		0.029 (случайные положения) 0.3 (Si атомы)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнено исследование рекомбинации атомов кислорода и аккомодации химической энергии на поверхности карбида кремния. Получены коэффициенты рекомбинации и коэффициенты передачи энергии рекомбинации в температурном диапазоне 1000÷1900 К при давлениях 400 и 1000 Па для системы «кислород - карбид кремния».
2. Выявлены особенности влияния температуры поверхности и давления газа на коэффициенты рекомбинации и аккомодации химической энергии атомов кислорода на поверхности карбида кремния. Экспериментально подтверждено, что коэффициент рекомбинации уменьшается с ростом давления.
3. Впервые реализован подход описания структуры поверхности материалов в экспериментах по исследованию обтекания тел потоком разреженного газа с использованием данных атомно-силовой микроскопии. Получены экспериментальные данные по деградации поверхности карбида кремния, испытанного при различных условиях в потоках воздуха и азота. Показано, что шероховатость поверхности карбида кремния, испытанного в потоке

азота, существенно выше шероховатости поверхности, испытанной в потоке воздуха.

4. Проведено исследование взаимодействия атомов кислорода с поверхностью  $\beta$ - кристобалита методом классической молекулярной динамики. На основе данных численного моделирования проведен расчет коэффициента рекомбинации кислорода на поверхности  $\beta$  - кристобалита для двух различных потенциалов взаимодействия. Полученные данные совпадают с имеющимися экспериментальными данными в пределах погрешности.
5. Разработан программный продукт, позволяющий моделировать поведение газовых молекул при взаимодействии с поверхностью для конкретных систем на основе кремния, изменяя форму потенциала взаимодействия, структуру и температуру поверхности, начальное распределение газовых частиц, необходимое при рассмотрении определенных процессов.

### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. – М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. Balat M., Czerniak M., Badie J.M., Thermal and chemical approaches for oxygen catalytic recombination evaluation on ceramic materials at high temperature, *Applied Surface Science*, 120, 1997, pp. 225–238.
3. Balat-Pichelin M., Bedra L., Issoupov V. Determination of the chemical energy accommodation coefficient  $\beta$  on ceramic materials at high temperature under air plasma environment, *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Symposium «Materials in Space Environment»*, June 2003, Noordwijk (Netherlands), ESA-ESTEC.
4. Coburn J. W., Chen M. Optical Emission Spectroscopy of reactive plasmas: a method for correlating emission intensities to reactive particle density, *Applied Physics*, 51 (6), 1980, pp. 3134-3136.
5. Granier A., Chéreau K., Henda K., Safari R., Leprince P. Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwaves discharges created by surface waves in  $O_2$ - $N_2$  mixtures, *Applied Physics*, 75, 1994, pp. 104-114.
6. Balat-Pichelin M., Badie J. M., Boubert P., Rotational temperature measurement for the determination of the recombination coefficient of atomic oxygen on ceramics at high temperature, *15<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry ISPC 15*, Orléans (F), 9-13 July, 2001, 1, pp. 191-197
7. Roux F., Michaud F., Vervloet M. High resolution Fourier spectrometry of  $^{14}N_2$  violet emission spectrum: analysis of the  $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$  system, *J. Molecular Spectroscopy*, 158, 1993, pp. 270-277.
8. Balat-Pichelin M., Badie J.M., Berjoan R., Boubert P. Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under Earth re-entry conditions by Optical Emission Spectroscopy, *J. Chemical Physics*, 291, 2003, pp. 181-194.

9. Balat-Pichelin M., Duqueroie F. Heat transfer modelling at high temperature for the evaluation of atomic oxygen recombination energy on ceramic materials, *Int. J. Therm. Sci.*, 40, 2001, pp. 279–287.
10. Chazot O. Synthesis of the VKI second year research activity, Presentation on final meeting of INTAS/CNES project 5117, Toulouse, July 6-7, 2006.
11. Gerasimova O.E., Borisov S.F., Boragno C., Valbusa U., Modeling of the surface structure in gas dynamic problems with the use of the data of atomic force microscopy. - *J. Engineering Physics & Thermophysics*, 2003, vol.76, 2, pp. 413-416.
12. Герасимова О.Е., Борисов С.Ф., Проценко С.П. Моделирование шероховатой поверхности. - *Ж. «Математическое моделирование»*, т.16, № 6, 2004, стр. 40-43.
13. Gulbransen E.A., Jansson S.A. The high-temperature oxidation, reduction and volatilization reaction of silicon and silicon carbide, *J. Oxidation of Metals*, v. 4 (3), 1972, pp. 181-201.
14. Knot'ko V., Zalogin G., Zemliansky B., Vlasov V. Experimental study of silicon carbide activity in dissociated flows of nitrogen and air, *High-Speed flow fundamental problems, Abstracts, International Scientific Conference, TsAGI*, 2004, pp. 286-287.
15. Jamet Ph., Dimitrijevic S., Tanner Ph. Effects of nitridation in gate oxides grown on 4H-SiC, *J. Applied Physics*, vol. 90, n. 10, 2001, pp. 5058-5063.
16. Dabrowski J., Müssig H.J. Silicon Surfaces and Formation of Interfaces, *World Scientific*, 2000, p.550.
17. Verant J.-L., Perron N., Gerasimova O., Balat-Pichelin M., Kolesnikov A., Sakharov V., Omalý P. Microscopic and macroscopic analysis for TPS SiC material under Earth and Mars re-entry conditions. – *Proceedings of 14<sup>th</sup> AIAA/AHI International Space Planes, Hypersonic Systems and Technologies Conference, Canberra, Australia, 6-9 November, 2006*, 25 pp, [www.aiaa.org](http://www.aiaa.org).
18. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces, *J. Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 13 (2), 1999, pp. 195-203.
19. Huff N.T., Demiralp E., Çagin T., Goddard III W.A. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures, *J. Non-Crystalline Solids* 253, 1999, pp. 133-142.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Герасимова О.Е., Борисов С.Ф., Проценко С.П. Моделирование шероховатой поверхности. - *Ж. «Математическое моделирование»*, т.16, № 6, 2004, стр. 40-43.
2. Gerasimova O.E., Borisov S.F., Protsenko S.P. Some Approaches for Study of Momentum and Energy Transfer in a Gas/Solids System. - *AIP conference Proceedings*, vol. 762, 2005, pp.999-1003.
3. Borisov S.F., Sazhin O.V., Gerasimova O.E. The Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation of Gas-Surface Interaction. - *Springer-Verlag, Berlin*

- Heidelberg, V.S. Sunderam et al. (Eds.): ICCS 2005, LNCS 3516, 2005, pp. 143 – 146.
4. Verant J.-L., Perron N., Gerasimova O., Balat-Pichelin M., Kolesnikov A., Sakharov V., Omaly P. Microscopic and macroscopic analysis for TPS SiC material under Earth and Mars re-entry conditions. – Proceedings of 14<sup>th</sup> AIAA/AHI International Space Planes, Hypersonic Systems and Technologies Conference, Canberra, Australia, 6-9 November, 2006, 25 pp, [www.aiaa.org](http://www.aiaa.org).
  5. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O. Catalyse hétérogène à haute température recombinaison d'atomes d'oxygène sur des céramiques à vocation spatiale. – Proceedings of Matériaux – 2006 conference, November, Dijon, France, 11 pp.
  6. Борисов С.Ф., Герасимова О.Е. Межфазная граница «газ - твердое тело»: структура, модели, методы исследования, Учебное пособие, с грифом УМО «Физика», Екатеринбург, Изд-во УрГУ, 2006.
  7. Gerasimova O.E., Borisov S.F., Boragno C., Valbusa U., Modeling of the surface structure in gas dynamic problems with the use of the data of atomic force microscopy. - J. Engineering Physics & Thermophysics, 2003, vol.76, 2, pp. 413-416.
  8. Gerasimova O., Protsenko S., Borisov S. Molecular dynamics simulation of atomic oxygen/silicon carbide surface interaction. - Book of abstracts 25<sup>th</sup> International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, St.-Petersburg, July 21 – 28, 2006, p. 128.
  9. Сажин О.В., Власов А. С., Борисов С.Ф., Герасимова О.Е. Формирование поверхности с заданными свойствами. - Сборник статей «Физические свойства металлов и сплавов», УГТУ-УПИ, Екатеринбург – 2000, с. 92-96.
  10. Агапов О.В., Борисов С.Ф., Герасимова О.Е., Сажин О.В., Крупин И.В. Взаимодействие в системе газ – твердое тело в условиях высокого вакуума. - Сборник научных трудов «Метастабильные состояния и фазовые переходы», вып. 5, Екатеринбург, УрО РАН, 2001, стр. 228-241.
  11. Герасимова О.Е., Борисов С.Ф. Изменение микроструктуры поверхности монокристаллического кремния в процессе окисления. - Сборник научных трудов «Проблемы спектроскопии и спектрометрии», вып.11, Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2002, с. 106-112.
  12. Герасимова О.Е., Борисов С.Ф. Моделирование поверхности в газодинамических задачах с использованием данных атомно-силовой микроскопии. - Тезисы для Всероссийского семинара «Кинетическая теория и динамика разреженных газов», Новосибирск, НГАСУ, декабрь 2002, с. 49-51.
  13. Герасимова О.Е., Борисов С.Ф. Исследование микроструктуры поверхности монокристаллического кремния методом атомно-силовой микроскопии. - Сборник трудов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике», Харьков, 2003, том 2, стр.284-287.
  14. Gerasimova O.E., Borisov S.F., Protsenko S.P. Surface structure simulation in gas dynamics problems with the use of atomic force microscopy data. - Collected abstracts of XII Int. conference on computational mechanics and

modern applied software systems (CMMASS'2003), Vladimir, 2003, vol.1, pp.15-16.

15. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Badie J.M. Role of surface impurities in alumina samples on the recombination of oxygen atoms at high temperature. - Proceedings 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, Noordwijk, Netherlands, May, 2006, pp. 1-8.
16. Véran J.-L., Balat-Pichelin M., Kolesnikov A., Chazot O., Gerasimova O., Sakharov V., Perron N., Rini P., Omaly P. Surface Catalysis Determination for Earth and Mars Atmospheres Re-Entry Vehicles: Microscopic vs Macroscopic Methods. - Book of Abstract of 1<sup>st</sup> Int. ARA Days: Atmospheric Re-entry Systems, Missions and Vehicles, Arcachon (France), 3-5 July, 2006.
17. Gerasimova O., Kolesnikov A., Borisov S., Gordeev A. Surface structure degradation of Si-based materials exposed to dissociated air and nitrogen flows. – Proceedings of 25<sup>th</sup> International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, St-Petersburg, 21-28 July 2006.

Автор признателен научному руководителю д.ф.м.н. С.Ф. Борисову, научному руководителю М. Балат-Пишелин из PROMES-CNRS (Одейлло, Франция), а также профессору А.Ф. Колесникову и сотрудникам лаборатории воздействия плазмы и излучения с материалами Института проблем механики РАН (Москва), доктору Ж.-Л. Верану (ONERA, Тулуза, Франция) за постоянное внимание к работе и помощь при её выполнении.

Автор благодарен к.ф.м.н. С.П. Проценко (Институт теплофизики, УрО РАН) за помощь в освоении метода молекулярной динамики и обсуждение полученных результатов.